

551,195

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2004 年 10 月 14 日 (14.10.2004)

PCT

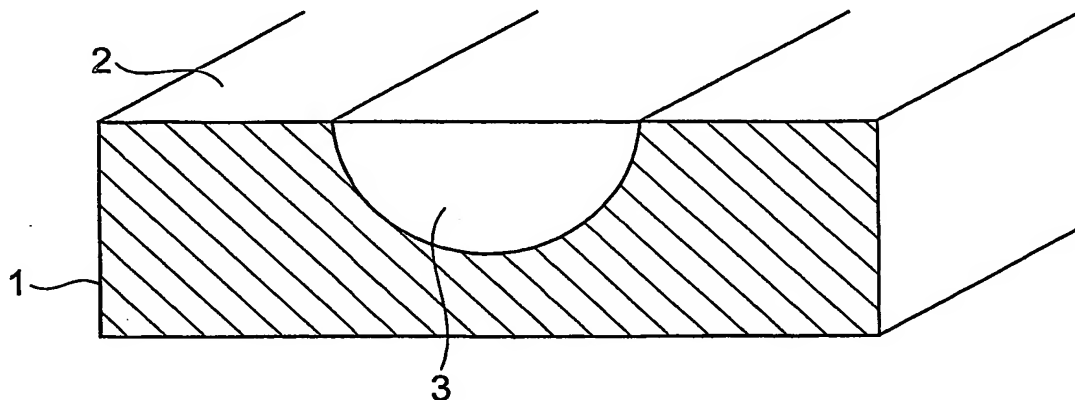
(10) 国際公開番号
WO 2004/088375 A1

- (51) 国際特許分類⁷: G02B 6/12 (74) 代理人: 長谷川 芳樹, 外(HASEGAWA, Yoshiki et al.); 〒1040061 東京都中央区銀座一丁目10番6号 銀座ファーストビル 創英国際特許法律事務所 Tokyo (JP).
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2004/004711
- (22) 国際出願日: 2004 年 3 月 31 日 (31.03.2004) (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願2003-093209 2003 年 3 月 31 日 (31.03.2003) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 浜松ホトニクス株式会社 (HAMAMATSU PHOTONICS K.K.) [JP/JP]; 〒4358558 静岡県浜松市市野町1126番地の1 Shizuoka (JP).
- (71) 出願人 および
- (72) 発明者: 永田 清一 (NAGATA, Seichi) [JP/JP]; 〒6190237 京都府相楽郡精華町光台七丁目6-2 Kyoto (JP).
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

[続葉有]

(54) Title: SILICON SUBSTRATE AND METHOD OF FORMING THE SAME

(54) 発明の名称: シリコン基板とその形成方法



(57) Abstract: Silicon substrate (1) is so structured as to be provided with a concave portion of silicon crystal on the side of at least one major surface (2) of crystalline silicon substrate and to have, buried in the concave portion, region (3) of vitreous material composed mainly of silicon oxide. The vitreous material region (3) is constituted so that the glass transition temperature (T_g) thereof is lower than that of pure silica glass and not higher than 900°C. By virtue of this structuring, there can be realized a silicon substrate wherein the internal strain between glass and silicon crystal has been decreased and a method of forming the same.

(57) 要約: シリコン基板 1 を、結晶質シリコン基板の少なくとも一主面 2 側にシリコン結晶の凹部が形成され、該凹部に埋め込まれた酸化シリコンを主成分とするガラス質領域 3 を有する構成とする。また、ガラス質領域 3 について、そのガラス転移温度 T_g が、純粋なシリカガラスのガラス転移温度より低く 900°C 以下となるように形成する。このような構成によれば、ガラスとシリコン結晶間の内部歪みを減少させたシリコン基板、及びその形成方法が実現される。

WO 2004/088375 A1



添付公開書類:

— 国際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

明細書

シリコン基板とその形成方法

技術分野

【0001】 本発明は、シリコン基板とその形成方法に関し、更に詳しくはシリコン基板の少なくとも一主面上にシリコン結晶の凹部が形成され、該凹部をガラス質物質で充填したシリコン基板、及び該シリコン基板上にマスク層を形成し、このマスク層の一部を除去したシリコン基板を、弗酸溶液中で陽極酸化するか、またはフッ素を含有する気相中で、該マスク層の除去部を中心に選択的に多孔質シリコン（PS）領域を形成し、このPS領域内部のシリコン細柱の一部又は全てを酸化することによりシリカを含有する多孔質領域を形成し、このシリカを含有する多孔質領域に不純物元素をドーピングし、更に熱処理を行うことにより酸化シリコンを主成分とし前記不純物元素の酸化物を含有する緻密なガラス質で前記PSが存在した領域を充填したシリコン基板の形成方法に関する。

背景技術

【0002】 細孔径を変えた複数の多孔質シリコン（PS）の領域を形成し、大きい細孔径を有するPS部分に選択的に不純物をドーピングし、これを酸化して酸化シリコンとし、光導波路等を形成する技術がある。このような技術は、本願発明者らによる先行技術文献である特開平10-133047号公報、特開平11-14848号公報、特開平11-242125号公報、特開2000-47045号公報に開示されている。しかし、これらの文献においては、不純物ドーピングによるシリカガラスのガラス転移点温度の低下効果やガラスの膨張係数の増大効果等には何ら触れていない。

【0003】 ガラスの専門書によると、ガラス構成物質は、網目形成酸化物（NW F : Network Formers）と、網目修飾酸化物（NWM : Network Modifiers）に大別されると記されている。NW Fは、 SiO_2 、 GeO_2 、 P_2O_5 、 B_2O_3 等の酸化物である。また、NWMは、 Li_2O 、 Na_2O 、 K_2O 、 Rb_2O 、 Cs_2O 等

の1a族のアルカル金属酸化物、及びMgO、CaO、SrO、BaO等の2a族のアルカリ土類酸化物等である。

【0004】 SiO₂を主成分とするシリカガラスに比較的少量のNWMを添加すると、シリカガラスの性質が大きく変化することが知られている。このシリカガラスの性質の変化については、特に、ガラス転移温度(T_g)が低下し、熱膨張係数(α)が増加することが知られている。また、SiO₂を主成分とするシリカガラスにNWFであるGeO₂、P₂O₅、B₂O₃を添加すると、同様に、ガラス転移温度T_gが低下し、熱膨張係数αが増加することも知られている。ただし、SiO₂に対する添加モル数比での比較では、NWMの効果は、NWFに比べて格段に大きい。

【0005】 酸化シリコンを主成分とするシリカ系光ファイバの最小伝送損失波長域である1.5μm帯では、その伝送損失の約75%がシリカガラスの高いガラス転移温度T_gで凍結された密度揺らぎに起因するものである。このような密度揺らぎを減少させるためT_gを低下させて伝送損失を低減する目的で、シリカガラスにアルカリ金属をドーピングする詳細な検討が、M. E. Lines による論文(1) J. Non-Crystalline Solids, Vol. 171, pp209-218 (1994)に記載されている。また、アルカリ金属とフッ素を共添加した場合の同様の検討が、同著者により(2) J. Non-Crystalline Solids, Vol. 171, pp219-227 (1994)に報告されている。

【0006】 更に、K. Saito 等は、論文(3) J. Appl. Phys., Vol. 81, pp7129-7134 (1997)において、アルカリ金属の一種であるNa⁺をイオン注入した純粋なシリカガラスの熱処理による光学特性の変化を調べている。この論文では、シリカガラス母体に比し、僅か10~50ppmのNa⁺を注入した試料を600℃で24時間、次いで680℃で24時間の熱処理を行うことにより、シリカガラスの密度揺らぎに起因する散乱が減少するとともに、この散乱減少が厚さ1mmのシリカ基板全体に及んでいることが開示されている。このように、極微量のアルカリ金属元素の添加によりシリカガラスのガラス転移温度T_gを大きく減少させる

ことが可能である。

発明の開示

【0007】 上記した各論文では、アルカリ金属不純物添加によるT_g低下、及びT_gを下げることによる光ファイバの最小伝送損失を低減させる効果は、詳しく説明されている。しかし、不純物添加によるシリカガラスの膨張係数の変化とその影響については記載されていない。また、シリカガラスにアルカリ金属酸化物またはアルカリ土類酸化物を少量添加することによりT_gを大きく下げる効果は強調されているが、同時に、これらの不純物を数%程度以下の少量添加した先例のないことも指摘されている。

【0008】 他方、コア部を純シリカガラスで構成し、クラッド部の屈折率を下げたシリカ系光ファイバを作成するため、クラッドとなるべき多孔質シリカにフッ素を添加する効果を論じた論文も多数ある。代表的なものとして、塙等による(3)電子通信学会論文誌 Vol. J68-C, pp597-604 (1985)、(4)同誌 Vol. J71-C, pp212-220 (1988)、M. Kyoto 等による(5)J. Mater. Sci, Vol. 28, pp2738-2744 (1993)等がある。これらの論文ではフッ素添加によるシリカガラスの屈折率減少効果、粘度減少効果は詳述されているが、フッ素添加の膨張係数 α との関連等は述べられていない。

【0009】 例えば、P. K. Bachmann 他による光ファイバ用のシリカガラスの性質についての論文 J. Materials Sci., Vol. 23, pp2584-2588 (1988) によると、フッ素をドーブしたシリカガラスの膨張係数 α は、室温からある温度まではむしろ純粋なシリカガラスより小さな値を示し、そのある温度以上では急激に α が大きくなることを報じている。また、GeO₂とフッ素を共ドーブした場合には、 α が増加すると報じている。

【0010】 超LSIのパシベーション膜として硼磷珪酸ガラス薄膜を用いるため、K. Kobayashi は、Glass Technology, No1. 29, No. 6, pp253-257 (1988)においてその性質を詳しく論じている。ここでは、多成分系ガラスは、純粋なシリカ

ガラスより低温で溶解し、大きな熱膨張係数を持つこと、従って、ガラスとシリコン間の膨張係数を一致させ易く、超L S I 作成工程で低歪みまたは歪みフリー化の可能性を指摘している。また、前記硼磷珪酸ガラスに更にフッ素をドーブすると溶解温度がより低下することも報じている。しかし、この論文の論点は、超

5 L S I のパシベーション薄膜としての性質に関するものである。本発明の主題である、薄膜の概念としては非常に分厚くかさばったガラスの領域をシリコン結晶の凹部に充填して形成するような課題に関するものではない。

【0011】 また、田中等は Yogyo-Kyokai-Shi Vol. 94, No. 6, pp564-570 (1986) に、以下のような研究結果を報告している。先ず、多成分の珪酸ガラスを熱処理により分相させた後、珪酸成分を硫酸処理によって選択除去することにより、

10 シリカを主成分とする多孔質ガラス化する。次に、この多孔質ガラスに水溶液を用いて硝酸ナトリウム(NaNO_3)を含浸させて焼成することにより、無孔質ガラスを作成し、その性質を論じている。低濃度の Na_2O 不純物が多孔質ガラスを緻密化する熱収縮温度、更に緻密化後のガラスのガラス転移温度 T_g を大きく

15 低下させ得る効果を有することを論じている。この論文の観点は、ガラス自体の特性に関するものであり、本発明のようなガラスとシリコンの複合系に関することは何ら述べられていない。

【0012】 上記したガラスに関する文献は、いずれも、単体のガラス、または複合したガラスの場合でもガラス間の特性を論じたものである。本発明のよう

20 にシリコン基板の凹部に通常の使用状態では数 $10\mu\text{m} \times$ 数 $10\mu\text{m}$ の大きな断面積を有するガラスを埋め込んだ新規な複合構造に関する課題を論じたものではない。

【0013】 上記のような構造の場合、シリコンに対しガラスと言う相互に熱特性の大きく異なる異種物質が接合した複合系の新規課題として取り扱わなければならない。即ち、多孔質ガラスを熱収縮・緻密化させる比較的高い温度からシリ

25 コン基板を使用する常温までの温度差と、シリコンとガラスの膨張係数の相違

に基づく体積変動の差に起因する各種課題を解決する必要がある。

【0014】 ガラスは、ガラス転移温度（以下、 T_g と記す。通常ガラスの粘度 η が 10^{13} ポアズ（P）に達する温度で定義されている）以上では、流動する粘性を有し容易に変形する。しかし、 T_g 以下の温度では実質上流動性を失い変形しなくなる。シリコン基板上に酸化シリコンよりなるシリカガラスを一様に厚く（数 μm 以上）形成し、これをガラス転移点 T_g 温度以上の温度で処理し熱平衡状態とした後、常温まで降温するとシリコン基板は大きく湾曲する。

【0015】 シリコンを酸化して形成されるシリカガラスの T_g は 1177°C と高く、且つ T_g 以下の温度での線膨張係数が $5\sim6\times 10^{-7}$ 程度と非常に小さい値を持つ。他方、シリコン結晶は、上記 T_g より室温までの温度範囲では約 40×10^{-7} 程度の線膨張係数を示す。両者の膨張係数差は約1桁あり、更に T_g と室温までの温度幅は 1150°C 程度にも達するため、膨張係数差と温度幅との累積体積変化の差が非常に大きくなるためである。実際には、上記 T_g から室温まで温度を下げるため、上記体積変化は体積収縮の差として現れる。シリコンの体積収縮はシリカガラスに比べ大きいため、この体積収縮の差はシリカガラスには大きな圧縮応力をシリコンには引張応力を作用させる。その結果、両者の間に大きな歪みをもたらす。この大きな歪みは厚いシリカガラスをシリコン基板上に形成した多くのデバイスに好ましくない影響を及ぼす。

【0016】 通常のシリコンデバイスで絶縁膜として使用される酸化シリコン（シリカガラス）はサブ μm 厚の薄膜であるのに対し、本発明では、その断面積が、例えば $1\mu\text{m}\times 1\mu\text{m}$ 以上の厚さを有し、分厚くかさばったシリカガラスを対象とする。特に、シリカガラス領域を光導波路等に応用する目的で作成する場合には、数 $10\mu\text{m}\times$ 数 $10\mu\text{m}$ （最小でも $5\mu\text{m}\times 5\mu\text{m}$ 程度以上）の大きな断面積をもつ領域が必要となる。

【0017】 薄膜の概念としては非常に分厚くかさばったこのようなシリカガラスの領域をシリコン基板の凹部に埋込状態で形成した本発明の場合、上記した

累積体積変化の差に起因し、シリカガラスとシリコン基板間には強い応力が局所的に作用し、シリカガラスとシリコンの界面近傍でシリコン基板が隆起することがある。この局所的に作用する応力は上記構造を有するデバイスの安定性の観点から望ましいものではない。また、この埋込シリカガラスを例えば光導波路として用いた場合、シリカガラスに作用する応力は導波路中を伝搬する光の偏波保存性等の光学特性を劣化させる要因ともなる。

【0018】 本発明は、ガラスとシリコン結晶間の内部歪みを減少させたシリコン基板を得ること、及びシリコン基板の作成方法を確立することを目的とする。

【0019】 上記目的を達成するために、本発明によるシリコン基板では、結晶質シリコン基板の少なくとも一主面側にシリコン結晶の凹部が形成され、該凹部に埋め込まれた酸化シリコンを主成分とするガラス質領域を有するとともに、上記ガラス質領域のガラス転移温度 T_g が、純粋なシリカガラスのガラス転移温度より低く、 900°C 以下であることとした。

【0020】 ここで、このシリコン基板は、上記ガラス質領域の膨張係数 α が純粋なシリカガラスの熱膨張係数より大きいことが好ましい。

【0021】 また、シリコン基板では、上記ガラス質領域の膨張係数 α の上限として、上記シリコン結晶の膨張係数の2倍以下であることが好ましい。ガラス質領域の膨張係数 α がシリコン結晶の膨張係数に比べあまりに大きい場合、ガラス転移温度 T_g に於いて熱平衡に保った後、室温に降温した場合のガラスの体積減少がシリコンより大きくなり、ガラスに引張応力が作用し、ガラスにはクラックやひび割れ、更には剥離等の不良が発生するためである。この2倍という値は、 T_g を 600°C としても、ガラスの長さ 1mm 当たり $2\mu\text{m}$ ガラスの収縮が大きい程度の差であることを意味する。

【0022】 また、上記ガラス質領域は、長周期型周期律表の1a族(Li, Na, K, Rb, Cs)、2a族(Be, Mg, Ca, Sr, Ba)、3b族(B, Al)、5b族(P)、7b族(F, Cl)の群の元素のうちの少なくとも一種ま

たは複数種の元素を含有することが好ましい。

【0023】 また、上記シリコン結晶の凹部は、上記一主面の一方向に長く、他方向には相対的に短く形成されており、該他方向を含み上記一主面に垂直な断面において、上記ガラス質領域が $1\mu\text{m} \times 1\mu\text{m}$ 以上の断面積を有することが好ましい。これは、上記ガラス質領域がシリコン基板の凹部表面を覆う薄膜ではなく、シリコン基板の凹部に埋め込まれた分厚く嵩張ったガラス領域を本発明が取り扱うためである。

【0024】 また、本発明によるシリコン基板の形成方法は、結晶質シリコン基板の少なくとも一主面の表面にマスク層を形成する工程と、上記マスク層の一部を除去する工程と、上記結晶質シリコン基板に対し、弗酸溶液中での陽極酸化、または弗酸を含有する雰囲気中で上記マスク層を介して多孔質シリコンの領域を選択的に形成する工程と、上記多孔質シリコン領域内部のシリコン細柱を部分的にまたは全部を酸化し、シリカを含有する多孔質の領域に変換する工程と、上記シリカを含有する多孔質領域に不純物元素をドーピングする工程と、上記シリカを含有する多孔質領域を酸化・緻密化する工程と、所定のプログラムにより降温する工程とを有することを特徴とする。

【0025】 また、シリコン基板の形成方法は、上記マスク層が、非晶質窒化シリコン、非晶質炭化珪素、非晶質炭素、n型シリコンの群のうちの少なくとも一種を用いて形成されることが好ましい。これらのマスク材料は、後述の図10A～図10Eに示す多孔質シリコン（PS）領域をシリコン基板中に選択的に形成するために有用である。

【0026】 また、上記した不純物元素が、長周期型周期律表の1a族（Li, Na, K, Rb, Cs）、2a族（Be, Mg, Ca, Sr, Ba）、3b族（B, Al）、5b族（P）、7b族（F, Cl）の群の元素のうちの少なくとも一種または複数種の元素であることが好ましい。

【0027】 また、不純物としてドーピングされる元素が、該元素と酸根との塩と

しての状態で上記シリカを含有する多孔質領域に導入されることが好ましい。また、塩の酸根が、ハロゲン元素、硝酸根、硫酸根、燐酸根、炭酸根、蓚酸根の群のうちの一種であることが好ましい。さらに、塩が液体に溶解された状態で上記シリカを含有する多孔質領域に導入されることが好ましい。

5 【0028】 また、不純物としてドーピングされる元素が、該元素の金属有機化合物としての化合物状態で上記シリカを含有する多孔質領域に導入されることが好ましい。この場合、硼素（B）や燐（P）の有機金属化合物を特に有効に用いることができる。アルカリ金属やアルカリ土類金属の金属有機化合物も用いることができる。

10 【0029】 また、シリコン基板の形成方法では、上記のように、上記多孔質シリコンを酸化・緻密化後、所定のプログラムにより降温する工程を有することが好ましい。これは、熱処理温度より急冷した場合に比べ、ガラスにクラック、亀裂、剥離等の不良発生を防ぐために有効である。

図面の簡単な説明

15 【0030】 図1A及び図1Bは、シリコン基板中に選択的に形成したPSを酸化・緻密化後の（A）本発明の構成の斜視断面図、及び（B）従来の構成の斜視断面図である。

 【0031】 図2は、シリコン結晶と熔融シリカガラスの線膨張係数の温度依存性を示すグラフである。

20 【0032】 図3は、シリコン中埋込ガラスの T_g 低下、及びガラスの膨張係数の増大による $\Delta\alpha$ の減少にともなう累積線膨張差歪みの緩和を示すグラフである。

 【0033】 図4は、シリコンと埋込ガラス間の累積線膨張差歪みをゼロとするガラスの平均線膨張係数を示すグラフである。

25 【0034】 図5は、シリカ中のアルカリ組成とガラス転移温度 T_g 、熱収縮温度 T_s との関係を示すグラフである。

【0035】 図6は、シリカ中のアルカリ組成を変化した場合の温度とガラスの粘度との関係を示すグラフである。

【0036】 図7は、シリカ中の各種不純物濃度と、1200℃における粘度との関係を示すグラフである。

5 【0037】 図8は、シリカ中のアルカリ組成と線膨張係数の関係を示すグラフである。

【0038】 図9は、シリカ中のアルカリ組成と屈折率の関係を示すグラフである。

10 【0039】 図10A～図10Eは、シリコン基板の形成方法を示す工程図である。

【0040】 図11A及び図11Bは、比較例における（A）PS領域を選択的に形成した状態、及び（B）PS領域をシリカガラスに変換した状態を示す図である。

15 【0041】 図12は、ガラス幅のマスク開口幅依存性を示すグラフである。
発明を実施するための最良の形態

【0042】 以下、本発明の実施形態を、添付図面を参照しながら説明する。

20 【0043】 図1A及び図1Bは、シリコン基板1の一主面2の凹部を充填するように形成されたガラス質物質3を有するシリコン基板の斜視断面図を示す。
図1Aは、本発明に基づき、シリカガラスに不純物をドーピングすることによりガラス3のガラス転移温度（ T_g ）を下げ、且つ、ガラスの膨張係数をシリカガラスより大きくしシリコン基板のそれに接近するように調整することによりガラス・シリコン基板間に作用する応力を低減した場合の斜視断面図である。

25 【0044】 また、図1Bは、本発明実施以前の斜視断面図を示す。図1Bにおいて、4は上記一主面の凹部に充填されたシリカガラスである。5は後に詳しく説明するように、シリカガラスの高い T_g と、シリコンとシリカガラス間の大きな膨張係数差に起因した歪みにより発生した凸部・隆起である。

【0045】 本発明によるシリコン基板1は、図1Aに示したように、結晶質シリコン基板の少なくとも一主面2側にシリコン結晶の凹部が形成され、該凹部に埋め込まれた酸化シリコンを主成分とするガラス質領域3を有するとともに、ガラス質領域3のガラス転移温度 T_g が、純粋なシリカガラスのガラス転移温度より低くされているものである。このような構成によれば、ガラスとシリコン結晶間の内部歪みを減少させたシリコン基板、及びその形成方法が実現される。

【0046】 特に、好ましくは、以下に説明するように、多孔質シリコンを酸化して形成されるシリカガラスに不純物を含有させ、第1にガラス転移温度 T_g をシリカガラスのそれより低下させること、第2に、その不純物を含有することによりガラスの膨張係数(α_{glass})を増大させ、シリコン結晶とガラスとの膨張係数差($\Delta\alpha = \alpha_{\text{Si}} - \alpha_{\text{glass}}$)を減少させること、第3にそれらの相乗効果により、シリコン結晶とガラスとの間に誘起される内部応力を減少させることを手段とすることにより、ガラスとシリコン結晶間の内部歪みを減少させたシリコン基板、及びその形成方法を確立することが可能となる。

【0047】 ここで、ガラス質領域3のガラス転移温度 T_g は、上記したように純粋なシリカガラスのガラス転移温度より低くされているが、特に、ガラス転移温度 T_g は900℃以下であることが好ましい。また、ガラス質領域3の膨張係数 α が純粋なシリカガラスの熱膨張係数より大きいことが好ましい。また、ガラス質領域3の膨張係数 α がシリコン結晶の膨張係数の2倍以下であることが好ましい。

【0048】 また、シリコン基板1の具体的な構成については、ガラス質領域3が、長周期型周期律表の1a族(Li, Na, K, Rb, Cs)、2a族(Be, Mg, Ca, Sr, Ba)、3b族(B, Al)、5b族(P)、7b族(F, Cl)の群の元素のうちの少なくとも一種または複数種の元素を含有することが好ましい。これにより、上記特性のガラス質領域3を好適に形成することができる。

【0049】 また、図1Aに示した構成例のように、ガラス質領域3が設けら

れるシリコン結晶の凹部は、一主面 2 の一方向に長く、他方向には相対的に短く形成されていることが好ましい。このような構成は、ガラス質領域 3 を光導波路等に適用する上で有効である。また、この場合、上記他方向を含み一主面 2 に垂直な断面において、ガラス質領域 3 が $1\ \mu\text{m} \times 1\ \mu\text{m}$ 以上の断面積を有することが好ましい。

【0050】 以下、上記したガラス質領域 3 を有するシリコン基板 1 の構成及び特性等に関して、関連するデータ等とともに具体的に説明する。

【0051】 図 2 は、膨張係数の温度依存性を示すグラフである。このグラフにおいて、曲線 10 は、シリコン α (Si) の、曲線 11 はシリカガラス α (silica) の膨張係数を示している。また、曲線 12 は、両者の膨張係数の差 $\Delta\alpha$ を示している。また、図 2 のグラフ中には、シリカガラスのガラス転移温度 T_g (silica) = 1177°C 、及びシリコンの融点温度 $T_{m.p.} = 1412^\circ\text{C}$ を併せて示している。表示した全温度域にわたり、上記膨張係数の差が非常に大きいことを曲線 12 は示している。

【0052】 図 3 は、シリコン中埋込ガラスの T_g 低下、及びガラスの膨張係数の増大による $\Delta\alpha$ の減少にともなう累積線膨張差歪みの緩和を示すグラフである。このグラフにおいて、曲線 14 は、図 2 に示した膨張係数差 $\Delta\alpha$ の曲線 12 を、室温からシリカガラスの $T_g = 1177^\circ\text{C}$ まで積分して累積線膨張係数差を求め、これを T_g の温度における値で規格化したものである。

【0053】 本発明によるシリカガラスへの不純物添加により、例として T_g が 600°C まで低下した場合を想定すると、不純物添加ガラスの膨張係数がたとえ不変であったと仮定しても、累積線膨張係数差は直線 15 と縦軸との交点である 0.45 程度まで減少する。即ち、 T_g 低下のない場合に比べ半減する。更に、不純物添加によりガラスの膨張係数は増大すること、換言すれば $\Delta\alpha$ が減少すること、を考慮すると、このグラフは、上記累積膨張係数差が直線 16 と縦軸との交点で示される 0.1 程度にまで減少する、ないしは累積膨張係数差を実質的にゼロ

ロとする可能性があることを示している。

【0054】 室温から T_g 間の温度範囲でシリコンとの累積膨張差を実質上ゼロとするようなガラスの膨張係数を求める方法を図4のグラフに示す。グラフの横軸は、用いるガラスのガラス転移温度 T_g を示している。また、このグラフにおいて、曲線10は、シリコンの線膨張係数の温度依存性をあらためて示したものである。また、曲線21は、室温（20℃）から T_g 間でのシリコンの平均線膨張係数 $\langle \alpha(\text{Si}) \rangle$ を示す。

【0055】 例えば T_g を600℃と仮定した場合、シリコンの平均線膨張係数は $\langle \alpha(\text{Si}) \rangle = 36.9 \times 10^{-7}$ となる。従って、 $T_g = 600^\circ\text{C}$ のガラスを用いる場合、そのガラスの平均線膨張係数を上記した値と同じように調整すれば、シリコンとガラスの間での累積膨張係数差を実質上ゼロとすることが可能となる。このようにして求めたガラスの T_g と、そのガラスの平均線膨張係数を曲線21に合せば良い。即ち、この曲線21は室温から T_g 間の温度範囲でシリコンとガラス間の累積膨張差を実質上ゼロとするようなガラスの平均線膨張係数も示すことになる。

【0056】 図5は、シリカガラスにアルカリ金属酸化物（ Na_2O 、 K_2O ）をドーピングした場合のアルカリ金属酸化物の組成とガラス転移温度 T_g 、及び、多孔質シリカに Na_2O をドーピングした場合の熱収縮し緻密化する温度 T_s との関係を示すグラフである。このグラフは、 Na や K 等の1a族アルカリ金属元素の酸化物が僅かにドーピングされると、 T_s 及び T_g が大きく減少する結果を示している。

【0057】 即ち、1177℃の T_g を有するシリカガラスに対し、わずか0.1重量%の Na_2O がドーピングされると、ガラスの T_g は700℃程度にまで大きく減少する。また、1重量%では、ガラスの T_g は600℃近くまで減少する。 K_2O の場合もほぼ同様である。また、図5のグラフでは Na 及び K を例示しているが、 Li 、 Na 、 K 、 Cs 、 Rb 等のアルカリ金属全般について、同様に少量のドーピングにより大きく T_g を低下させる効果を有する。同様に、アルカリ土類

金属をドーブした場合にも T_g を大きく減少させることができる。

【0058】 図6は、シリカに例示組成のアルカリ金属をドーブしたガラスの温度と粘度の関係を示すグラフである。5mol%以上もドーブされた場合、低温でも大きく粘度が低下することを示している。ちなみに、 T_g は粘度が 10^{13} ポアズとなる温度で定義されている。

【0059】 図7は、シリカに Na_2O 、 OH 、 GeO_2 、 Al_2O_3 がそれぞれ添加された場合の $1200^\circ C$ 一定温度における濃度と粘度の関係を示すグラフである。 Na_2O 添加の場合には、非常に低濃度でも粘度を大きく低減していることが改めて示されている。

【0060】 図8は、シリカ中のアルカリ組成(mol%)と線膨張係数との関係を示すグラフである。このグラフから明らかなように、アルカリ金属種によって線膨張係数対組成の傾斜は異なるが、アルカリ組成と線膨張係数とは、ほぼ線形の関係を示している。また、アルカリ組成ゼロへの外挿点は、いずれもシリカの膨張係数 5.5×10^{-7} に一致する。

【0061】 図4及び図5と、この図8とを対比して考察すると、 Na_2O と K_2O では僅かの差があるが、アルカリ組成が5%程度で T_g が $600^\circ C$ 程度に低下し、且つ線膨張係数はシリコンのそれとほぼ同等となることが解る。このような組成ではドーブしたガラスの T_g が低下し、且つ膨張係数がシリコンのそれとほぼ等しい条件を達成でき、シリコンの凹部に充填されたガラスと基板シリコンとの間の応力、および歪みを大幅に低減可能となる。

【0062】 図9は、シリカにドーブされたアルカリ濃度とガラスの屈折率の関係を示すグラフである。このグラフからわかるように、屈折率もアルカリ濃度に比例した線形の関係を示している。 K_2O を5mol%ドーブしたガラスの場合 $n=1.469$ を示し、シリカに比べ Δn は0.7%増加している。

【0063】 同様に、NWM物質である MgO 、 CaO 、 SrO 、 BaO 等の2a族のアルカリ土類酸化物等を、 SiO_2 を主成分とするシリカガラスに比較

的少量添加すると、シリカガラスの性質が大きく変化することも知られている。特に、ガラス転移温度 T_g が低下し、熱膨張係数 α が増加することが知られている。これら 2 a 族のアルカリ土類酸化物等を添加することも、本発明にとり有用である。

5 【0064】 更に、従来の技術に関して前述したように、シリカガラスに硼酸 (B_2O_3) や磷酸 (P_2O_5) を添加した多成分系の硼磷珪酸ガラスは、通常、シリカガラスより低温で溶解し、大きな熱膨張係数を持つ。従って、ガラスとシリコン間の膨張係数を一致させ易く、本発明の低歪み化または歪みフリー化の可能性がある。また、前記硼磷珪酸ガラスに更にフッ素をドーピングすると溶解温度がより低下する。これらの多成分系ガラスも本発明に有用である。

10 【0065】 硼素 (B) や磷 (P) のドーピングには、従来のハロゲン化物を利用する方法に加え、これら金属の有機化合物を用いることもできる。硼素の有機化合物は例えば、一般式 $B(O C_n H_{2n+1})_3$ 等の化合物が知られている。また、磷の有機化合物は例えば、一般式 $P O(O C_n H_{2n+1})_3$ 等が知られている。これらは何れも常温で液体であり、比較的高い蒸気圧を有する。従って、例えばシリカを含有する多孔質物質を形成したシリコン基板を真空中に保持し、これら金属有機化合物の蒸気を前記多孔性物質中に導入することができる。

15 【0066】 (実施例)

20 【0067】 次に、網目修飾酸化物 (NWM) である Li_2O , Na_2O , K_2O , Rb_2O , Cs_2O 等の 1 a 族のアルカリ金属酸化物、及び MgO , CaO , SrO , BaO 等の 2 a 族のアルカリ土類酸化物等を本発明に用いる場合に付き、実施例を用いて詳しく説明する。

25 【0068】 これらのアルカリ又はアルカリ土類金属は、各種の酸と反応し塩を形成する。ここに酸の代表的なものとして、フッ素・塩素・臭素・沃素等のハロゲン族元素の水素化物、硝酸、硫酸、磷酸、硼酸、炭酸、蔞酸等がある。上記金族とこれらの酸の塩は各種の溶媒に溶けることが知られている。特に溶媒に水

を用いる場合を説明する。これらの塩は何れも水に良く溶解する。特に硝酸塩、硫酸塩の水溶液は多孔質シリコン（PS）や多孔質シリカを溶解しないため、本発明の実施には特に好適な塩である。

【0069】 本実施例によるシリコン基板の形成方法の工程断面図を、図10A～図10Eに示す。まず、シリコン基板1の一主面上にマスク層50を形成する。そして、フォトリソグラフィによりマスク層50の一部を除去し、幅wで紙面の垂直方向に長いマスク層の開口51を形成する（図10A）。

【0070】 次に、このシリコン基板1に対し、弗酸溶液中での陽極酸化により、多孔質シリコン（PS）領域52を形成する（図10B）。この際、PSの多孔度としては、このPSに前述のアルカリ金属やアルカリ土類金属を所望量ドーピングし、これを酸化・緻密化後のガラスの体積がPS領域を過不足無く占有できるよう、予め多孔度を調整することが望ましい。

【0071】 また、多孔質シリコン領域52の形成においては、結晶質シリコン基板に対し、弗酸を含有する雰囲気中でマスク層を介して多孔質シリコンの領域を選択的に形成しても良い。また、マスク層は、非晶質窒化シリコン、非晶質炭化珪素、非晶質炭素、n型シリコンのうちの少なくとも一種を用いて形成されることが好ましい。

【0072】 次に、予備酸化工程として、多孔質シリコン領域内部のシリコン細柱を部分的にまたは全部を酸化し、シリカを含有する多孔質の領域に変換する。具体的には、上記したPSを300℃以上900℃以下の温度で酸化し、PS部のシリコンが適宜酸化された領域53を形成する（図10C）。

【0073】 ここで、300℃は、PS内部のシリコン細柱の表面にモノレイヤーのSiO₂が形成される温度であり、900℃はPS領域内部のシリコン細柱がほぼ完全に酸化されPSが多孔質シリカに変換される温度である。このように、予備酸化工程の温度により、PS部の酸化度合いを調整できる。

【0074】 次に、シリカを含有する多孔質領域に不純物元素をドーピングする。

具体的には、シリコン基板を上記した塩の一種である硝酸ナトリウム NaNO_3 を所定濃度溶解した水溶液に所定時間浸漬する。そして、溶解する金属イオンを、シリカを含有する多孔質領域の細孔中に浸透させ、上記金族イオンが浸透した多孔性の領域 54 を形成する (図 10D)。

5 【0075】 一般には、上記不純物元素は、長周期型周期律表の 1a 族 (Li, Na, K, Rb, Cs)、2a 族 (Be, Mg, Ca, Sr, Ba)、3b 族 (B, Al)、5b 族 (P)、7b 族 (F, Cl) の群の元素のうちの少なくとも一種または複数種の元素であることが好ましい。

10 【0076】 また、不純物としてドーピングされる元素が、該元素と酸根との塩としての状態でシリカを含有する多孔質領域に導入されることが好ましい。この場合、塩の酸根が、ハロゲン元素、硝酸根、硫酸根、燐酸根、炭酸根、蓚酸根の群のうちの一種であることが好ましく、塩が液体に溶解された状態でシリカを含有する多孔質領域に導入されることが特に好ましい。

15 【0077】 あるいは、不純物としてドーピングされる元素が、該元素の金属有機化合物としての化合物状態でシリカを含有する多孔質領域に導入されることとしても良い。

20 【0078】 次に、このシリコン基板に対して例えば 900°C で熱処理を行う。このとき、図 5 に示したように、 Na_2O を 1.0 重量% 含有するシリカガラスは、この温度で熱収縮し緻密化する。その後、所定のプログラムに従い降温し、ガラス転移温度 T_g で所定時間保持した後、更に降温して基板を取り出す。熱処理後の断面形状を図 10E に示す。不純物がドーピングされたガラス 55 とシリコン基板との境界部での隆起は図 1B に比べ大きく減少し、表面はほぼ平坦となる。

25 【0079】 上記の実施例では、図 5 に示すガラス転移温度 T_g を低下する効果は顕著であるが、図 8 から読みとれるように、 Na_2O 濃度が 1mol% 程度では、熱膨張係数の増大効果は必ずしも顕著ではない。しかし、図 3 に示す、 T_g 低下効果・ $\Delta\alpha$ 増大効果の両者共に有効に作用する。その結果、本実施例の処

理を行った基板表面は、図 1 B に示す隆起部 5 が大きく減少する。この隆起部 5 が減少したことは、ガラス 4 とシリコン基板 1 との界面近傍に局所的に作用する応力を大きく減少させた結果である。

【0080】 上記実施例では、シリカに対し不純物のドーパ量を 1 % 程度の低濃度のものを用いた。このような濃度では、図 8 に示すように不純物添加の膨張係数への効果は顕著なものではない。しかし、図 8 が示すようにシリコンの平均線膨張係数 α (Si) 程度にまで不純物をドーパするには対応する不純物の濃度を調整すればよい。また、ガラスの線膨張係数としては上記 α (Si) と同程度かより小さい場合には、ガラスはシリコンから圧縮応力を受け、ガラスにクラックや亀裂、剥離等の不良が発生しにくく、特に望ましい条件である。しかし、ガラスの平均線膨張係数としては前記 α (Si) の 2 倍以内であれば、本発明の目的に適応できるものである。

【0081】 なお、本発明者らによる先行技術（上記した特開平 10-133047 号公報、特開平 11-14848 号公報、特開平 11-242125 号公報、特開 2000-47045 号公報）には、多孔質シリコン (PS) を酸化し多孔質シリカガラスに変換する温度として 850℃～900℃が記載されている。また、この多孔質シリカガラスを緻密化する温度として 950℃～1150℃が記載されている。しかし、シリカガラスのガラス転移温度 T_g に関する記載は無い。本発明では、図 5 に示すように、 T_g が 900℃以下の温度であるシリカガラスを使用できる。

【0082】 (比較例)

【0083】 本発明実施前の状況を、比較例として図 11 A 及び図 11 B に示す。図 11 A は、Si 基板 1 の内部に多孔質シリコン (PS) 領域 52 を選択的に形成した状態を示す。これは、図 10 B の状態に対応する。シリコン基板表面に沿った PS 領域の幅 W_{ps} と、マスクの開口幅 w との関係は、 $W_{ps} = 2r + w$ と言う単純で簡単な線形式で示される。本実施例では、 $r = 20 \mu m$ とした。更

に、P Sを酸化・緻密化後のシリカガラスが、過不足無くP S領域が占めていた体積を占有するように、P Sの多孔度を予め弗酸濃度と電流密度を調整して陽極酸化した。

【0084】 この基板を予備酸化の後、湿った酸素気流中1200℃で酸化・
5 緻密化し、P S部52をシリカガラス4に変換した。この状態の断面図を図11
Bに模式的に示す。前記のように、P S部の多孔度を調整したにもかかわらず、
シリカガラス・シリコン基板界面近傍では隆起5が観察された。また、図11B
のシリカガラス領域の幅 W_{glass} のマスク開口幅 w 依存性を観察した。図12の
グラフに示すように、簡単な線形関係 $W_{\text{glass}} = 2r' + w$ が認められた。他方、
10 P S領域作成後の W_{ps} を図12の破線にて示す。 W_{ps} と W_{glass} の間には明
らかな差が認められ、 W_{glass} が常に W_{ps} より大きい。

【0085】 これは、シリカガラスのガラス転移温度 T_g が1177℃と高温
であり、酸化・緻密化処理温度にて熱平衡となったシリコン基板を室温まで冷却
する過程でのシリコンとシリカガラスの大きな熱膨張係数差に起因する体積変動
15 差が原因である。熱処理後の降温において、シリコンが大きく収縮するのに対し、
シリカガラスの収縮は小さい。これが、 W_{glass} と W_{ps} との間の差、即ち、 W_{glass}
が常に W_{ps} より大きくなった原因である。即ち、図2に示したように、
大きな $\Delta\alpha$ がこの隆起5の原因であり、上記した W_{glass} と W_{ps} の開口幅 w 依
存性が異なる原因でもある。

20 【0086】 上記の例に比べ、本発明では、シリカを主成分とするガラスに不
純物をドーピングすることにより、ガラスのガラス化温度 T_g を下げ、且つガラスの
熱膨張係数を増大させて熱膨張係数差も減少させた。本発明の基本思想であるこ
の関係は、図3に示されている。

産業上の利用可能性

25 【0087】 以上のように、本発明によるシリコン基板では、シリコン基板の
凹部に形成したシリカ主成分とするガラスに網目修飾酸化物(NWM)や網目形

成酸化物（NWF）となる金属元素の酸化物を適宜ドーピングすることにより、ガラスのガラス転移温度 T_g を下げ、同時にガラスの膨張係数をシリカガラスのそれより大きくすることにより、シリコン基板とガラスとの界面近傍に加わるストレスを減少させることが可能となる。

5 【0088】 また、本発明によるシリコン基板の形成方法では、シリコン基板の凹部に形成したシリカを含有する多孔性物質中に網目修飾酸化物（NWM）や網目形成酸化物（NWF）となる金属元素を塩や金属有機化合物等の形でドーピングする新しい製作方法により、従来困難であったシリカを主成分とし低濃度（数%以下）のNWFをドーピングしたガラスを再現性良く製作する方法が提供される。また、NWFを必要量ドーピングしたガラスの製作法も提供される。金属元素の塩を用いる場合は、水等の溶媒に溶解した簡単な方法であり、有機金属化合物を用いる場合もそれら化合物の蒸気圧を利用した簡単な方法で、それぞれシリカを含有する多孔性物質にドーピングされる。

15 【0089】 以上により、第1に、 T_g 低下によりシリカ・シリコン間の累積線膨張差を低下できる。第2に、シリカの膨張係数が増大することによりシリカ・シリコン間の $\Delta\alpha$ を低減できる。第3に、前記両者の相乗効果によって内部歪みを低減できる。第4に、図1Aに示すごとく基板表面を平坦化し、不要な隆起5を減少させ得る。第5に、基板全体の曲がりを更に減少させ得る。第6に、シリコン基板とその凹部に埋め込まれたガラスとの複合材料系の内部歪み低減効果により、この複合材料系を用いた各種デバイスへの内部歪み起因の不都合発生を防止でき、更に信頼性向上も期待される。例えば、埋め込まれたガラスを光導波路に用いた場合、ストレスは導波路を伝搬する光の偏波保存性を劣化させるが、本発明によりこのストレスを低減し、偏波保存性の劣化を防止することができる。

請求の範囲

1. 結晶質シリコン基板の少なくとも一主面側にシリコン結晶の凹部が形成され、該凹部に埋め込まれた酸化シリコンを主成分とするガラス質領域を有するとともに、前記ガラス質領域のガラス転移温度 T_g が、純粋なシリカガラスのガラス転移温度より低く 900°C 以下であることを特徴とするシリコン基板。

2. 前記ガラス質領域の膨張係数 α が純粋なシリカガラスの熱膨張係数より大きいことを特徴とする請求項1記載のシリコン基板。

3. 前記ガラス質領域の膨張係数 α が前記シリコン結晶の膨張係数の2倍以下であることを特徴とする請求項1または2記載のシリコン基板。

4. 前記ガラス質領域が、長周期型周期律表の1a族(Li, Na, K, Rb, Cs)、2a族(Be, Mg, Ca, Sr, Ba)、3b族(B, Al)、5b族(P)、7b族(F, Cl)の群の元素のうちの少なくとも一種または複数種の元素を含有することを特徴とする請求項1～3のいずれか一項記載のシリコン基板。

5. 前記シリコン結晶の凹部は、前記一主面の一方向に長く、他方向には相対的に短く形成されており、該他方向を含み前記一主面に垂直な断面において、前記ガラス質領域が $1\mu\text{m} \times 1\mu\text{m}$ 以上の断面積を有することを特徴とする請求項1～4のいずれか一項記載のシリコン基板。

6. 結晶質シリコン基板の少なくとも一主面の表面にマスク層を形成する工程と、

前記マスク層の一部を除去する工程と、

前記結晶質シリコン基板に対し、弗酸溶液中での陽極酸化、または弗酸を含有する雰囲気中で前記マスク層を介して多孔質シリコンの領域を選択的に形成する工程と、

前記多孔質シリコン領域内部のシリコン細柱を部分的にまたは全部を酸化し、シリカを含有する多孔質の領域に変換する工程と、

前記シリカを含有する多孔質領域に不純物元素をドーピングする工程と、
前記シリカを含有する多孔質領域を酸化・緻密化する工程と、
所定のプログラムにより降温する工程と
を有することを特徴とするシリコン基板の形成方法。

5 7. 前記マスク層は、非晶質窒化シリコン、非晶質炭化珪素、非晶質炭素、n型シリコンのうちの少なくとも一種を用いて形成されることを特徴とする請求項6記載のシリコン基板の形成方法。

10 8. 前記不純物元素が、長周期型周期律表の1a族(Li, Na, K, Rb, Cs)、2a族(Be, Mg, Ca, Sr, Ba)、3b族(B, Al)、5b族(P)、7b族(F, Cl)の群の元素のうちの少なくとも一種または複数種の元素であることを特徴とする請求項6または7記載のシリコン基板の形成方法。

9. 不純物としてドーピングされる元素が、該元素と酸根との塩としての状態で前記シリカを含有する多孔質領域に導入されることを特徴とする請求項6～8のいずれか一項記載のシリコン基板の形成方法。

15 10. 塩の酸根が、ハロゲン元素、硝酸根、硫酸根、燐酸根、炭酸根、蓚酸根の群のうちの一種であることを特徴とする請求項9記載のシリコン基板の形成方法。

11. 塩が液体に溶解された状態で前記シリカを含有する多孔質領域に導入されることを特徴とする請求項10記載のシリコン基板の形成方法。

20 12. 不純物としてドーピングされる元素が、該元素の金属有機化合物としての化合物状態で前記シリカを含有する多孔質領域に導入されることを特徴とする請求項6～8のいずれか一項記載のシリコン基板の形成方法。

図1A

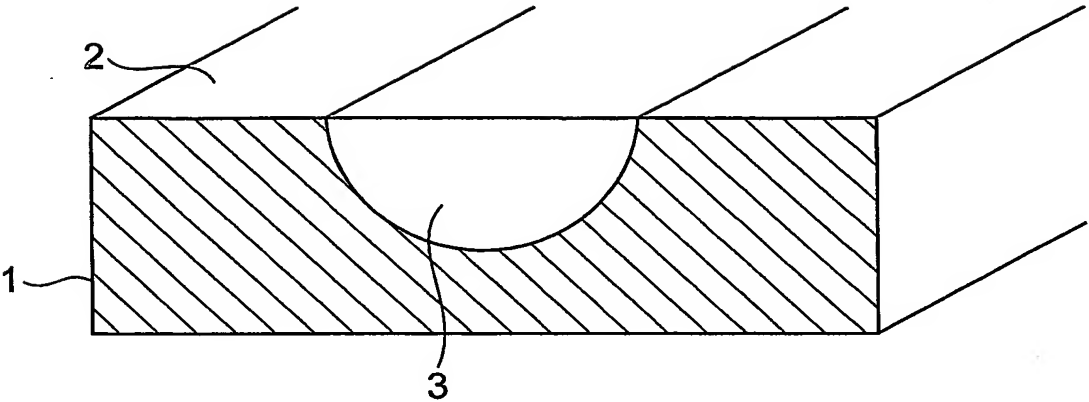


図1B

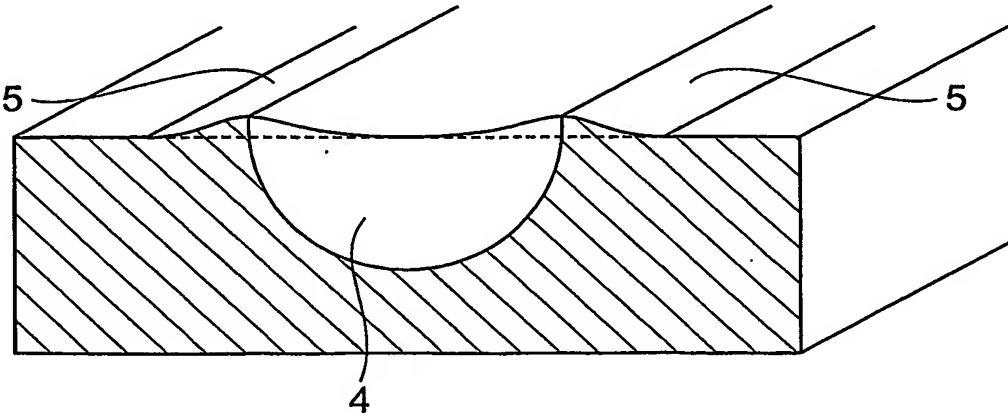
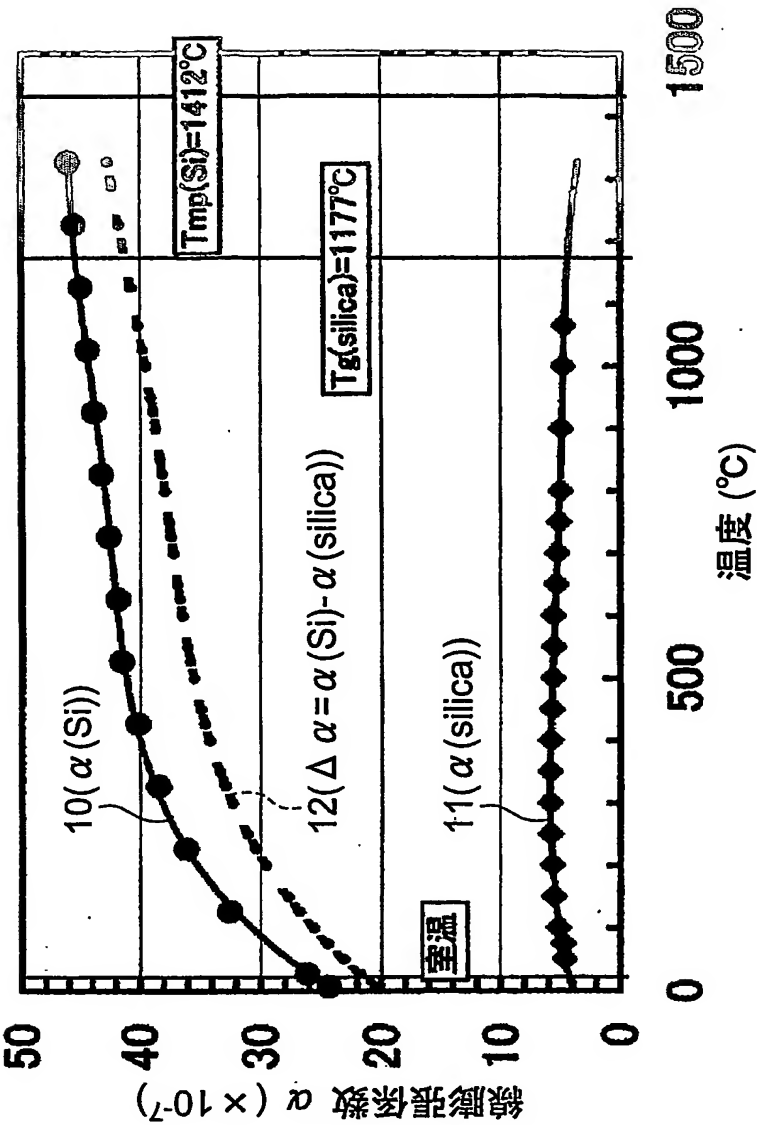


図2



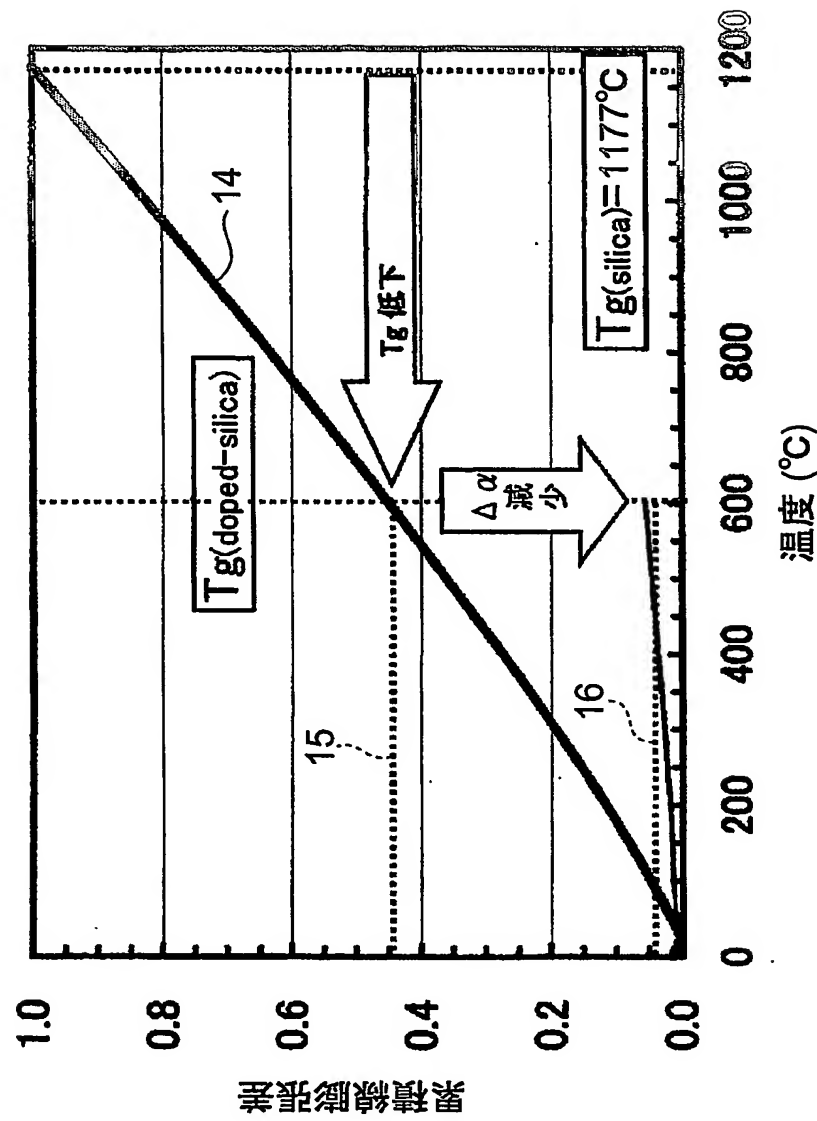


図3

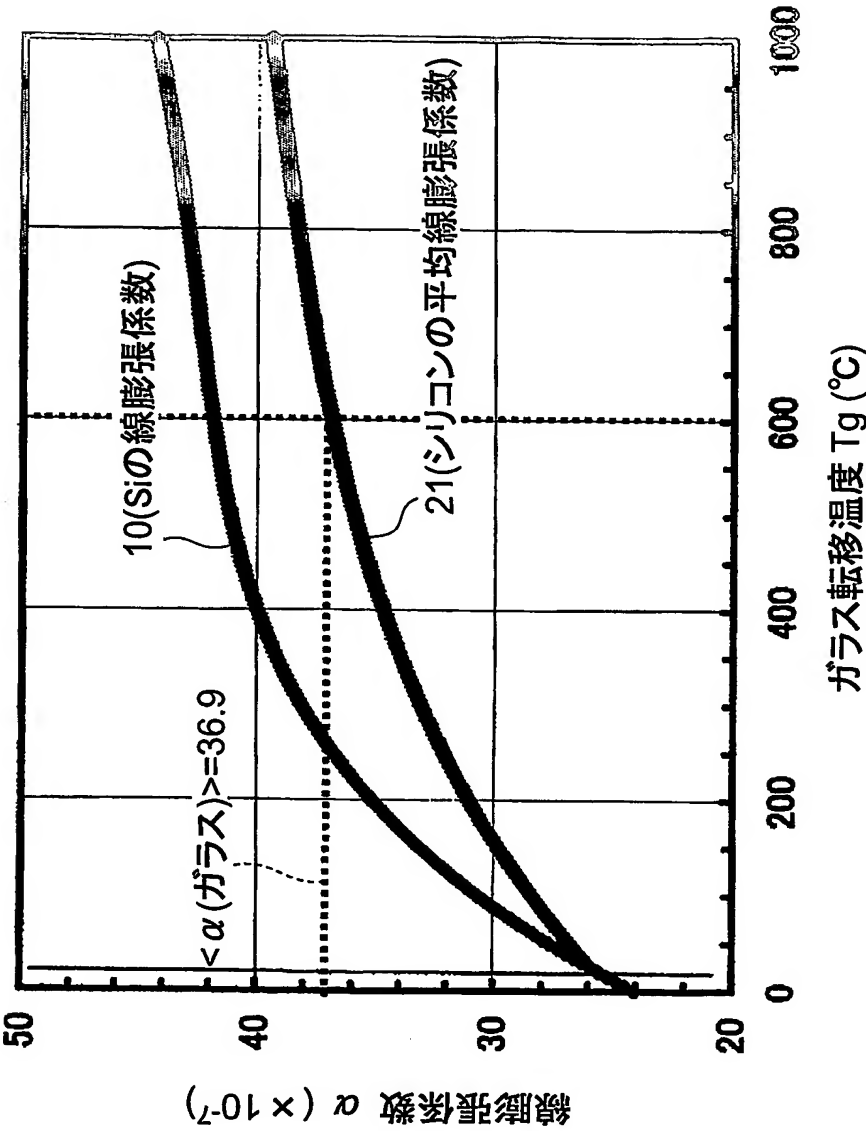


図4

図5

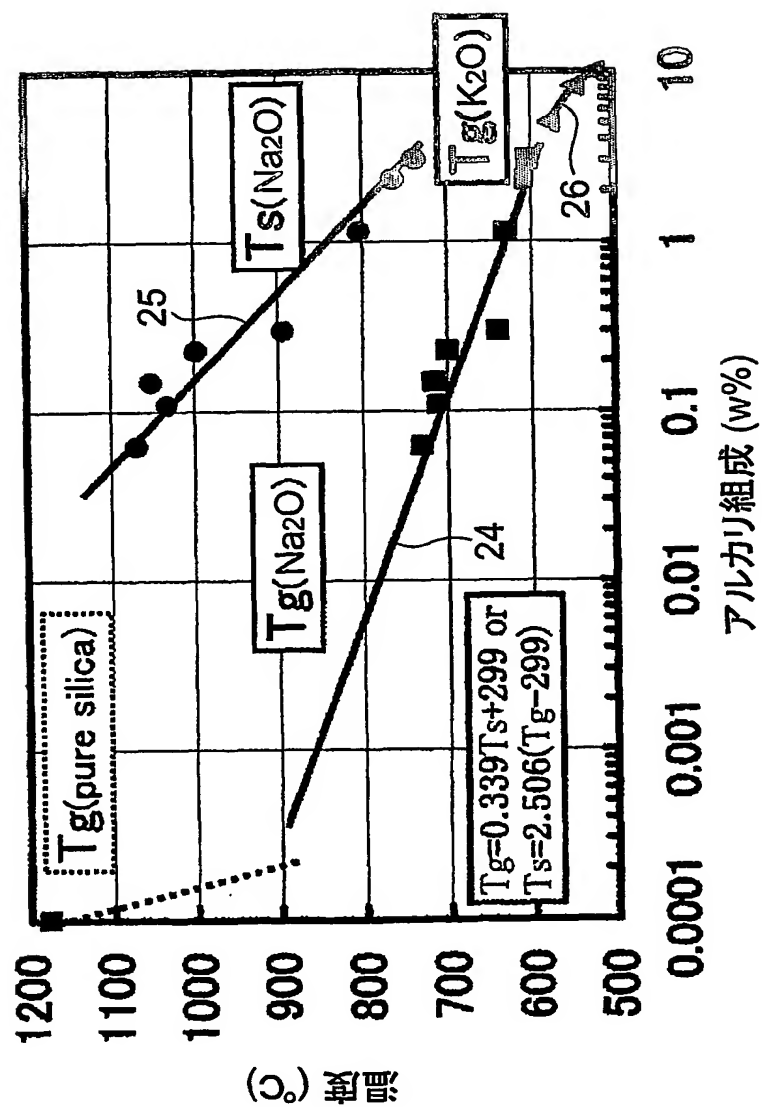
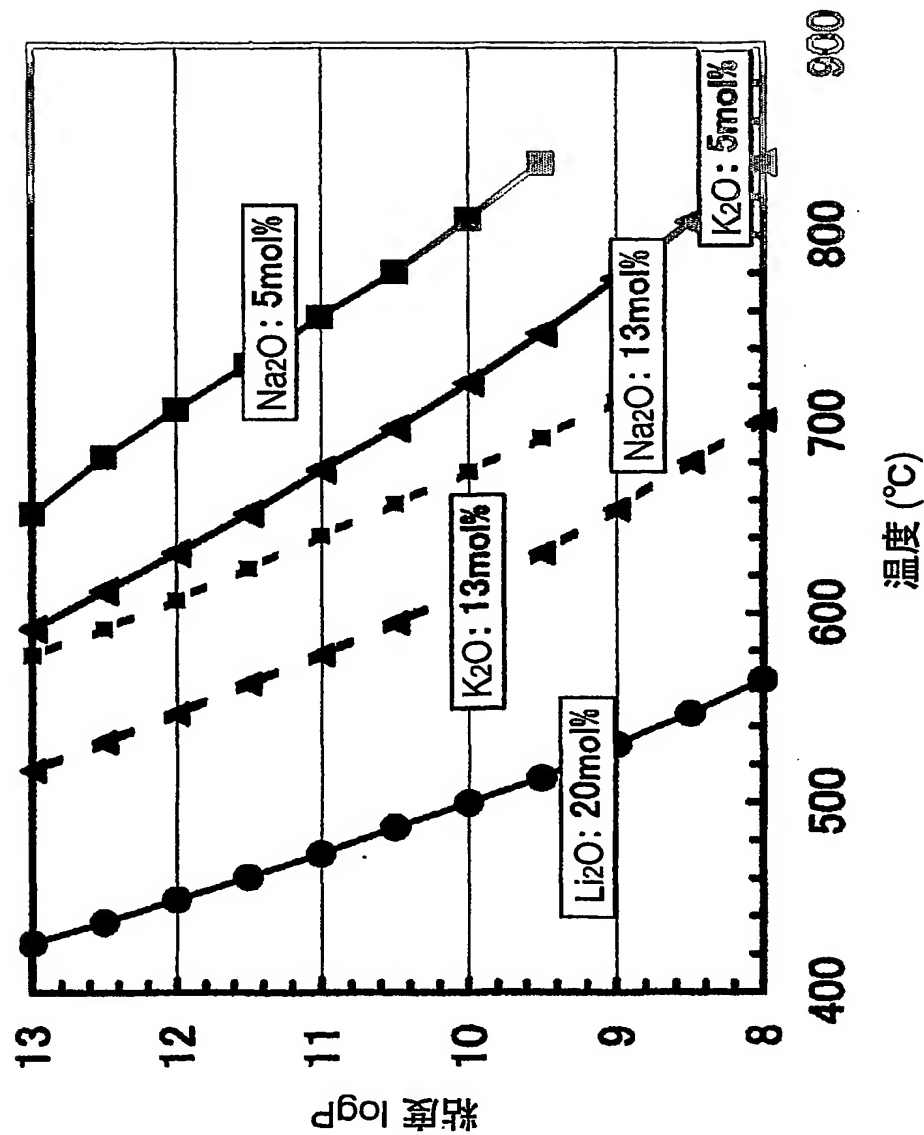


図6



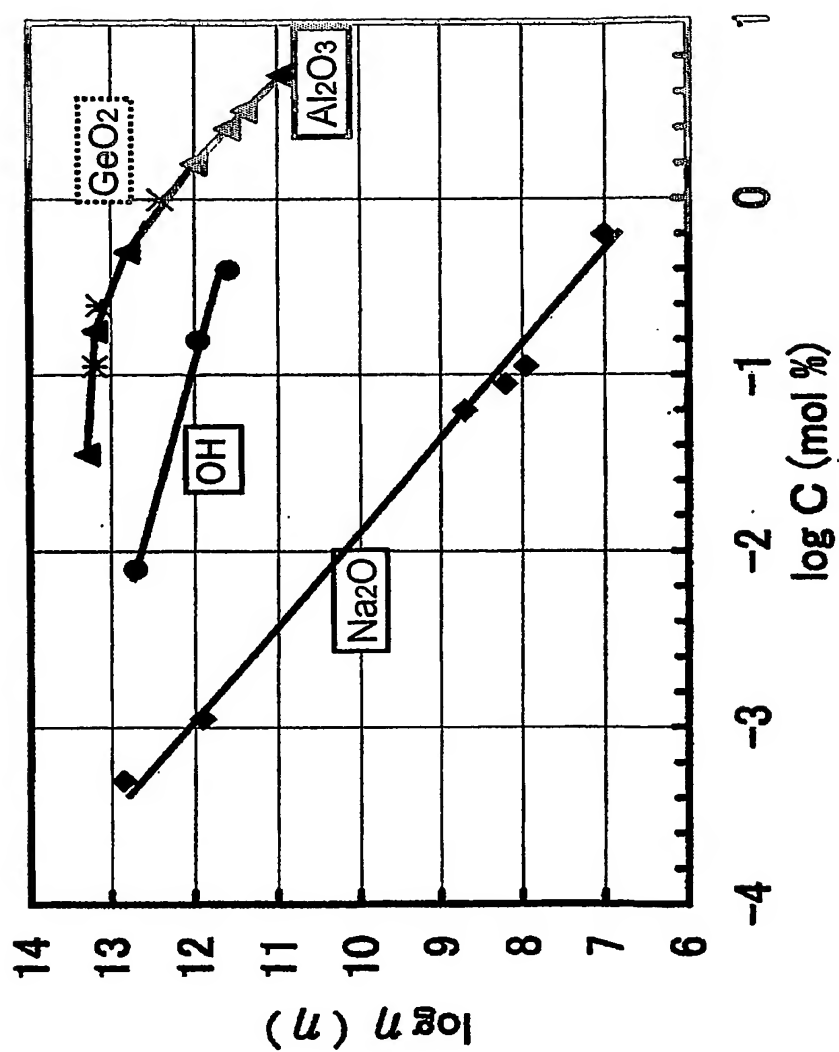


図7

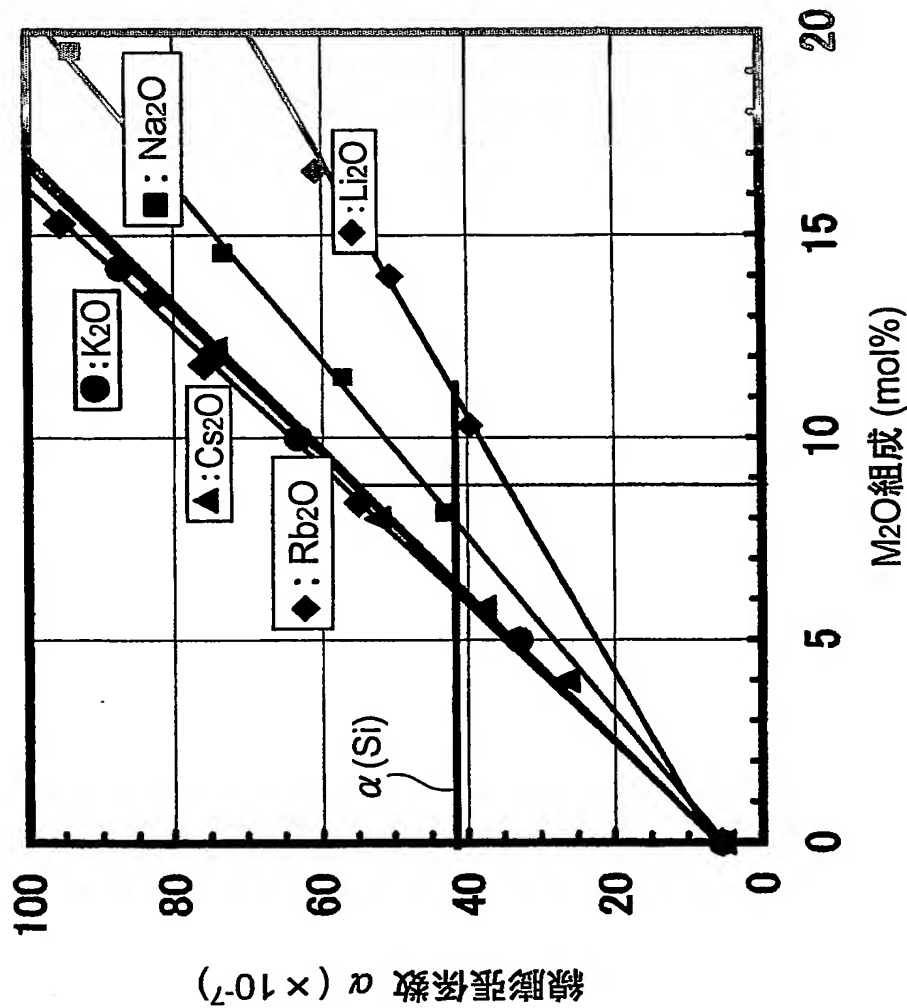


図8

図9

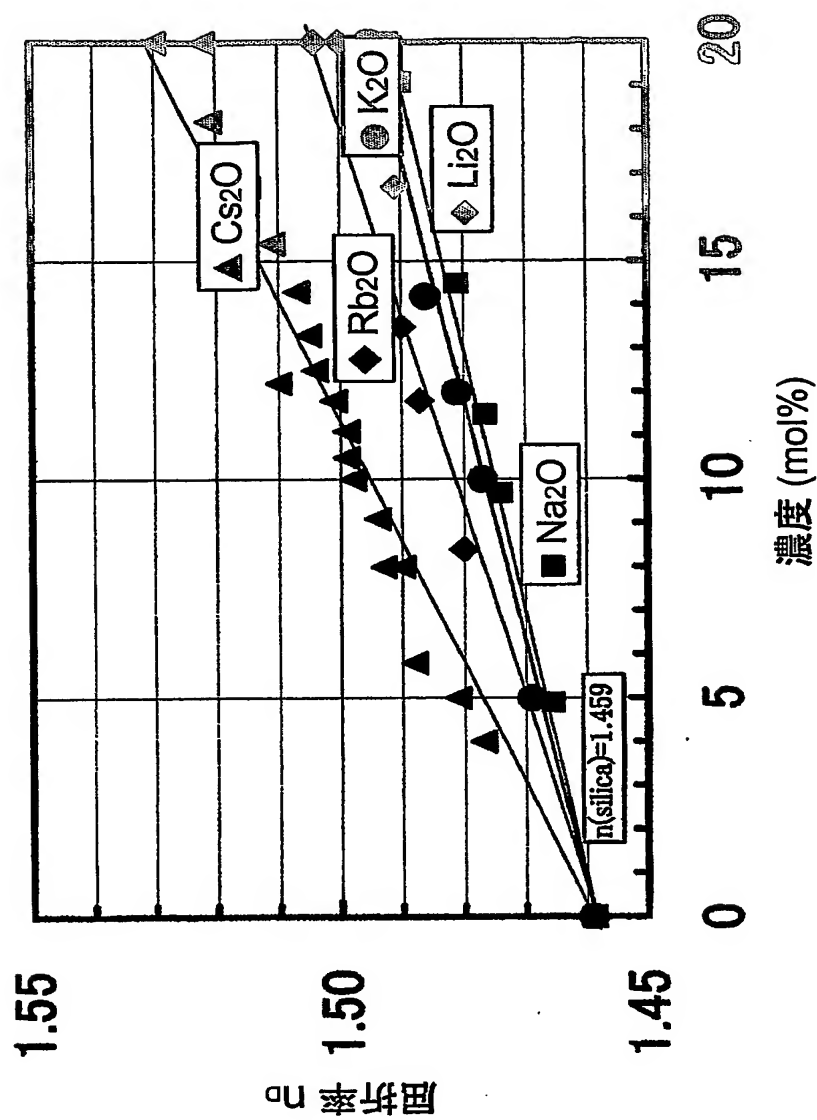


図10A

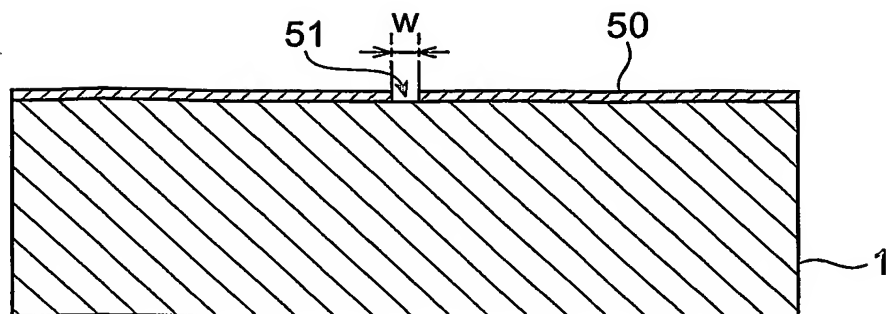


図10B

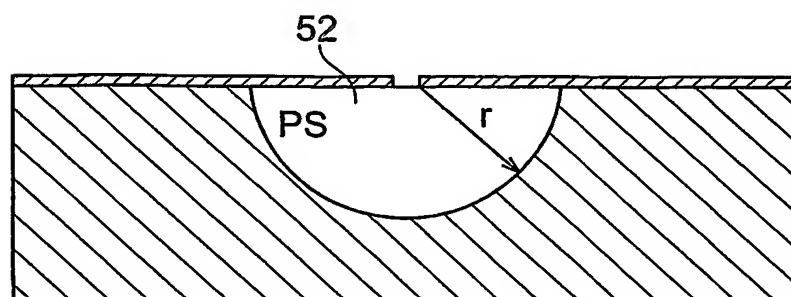


図10C

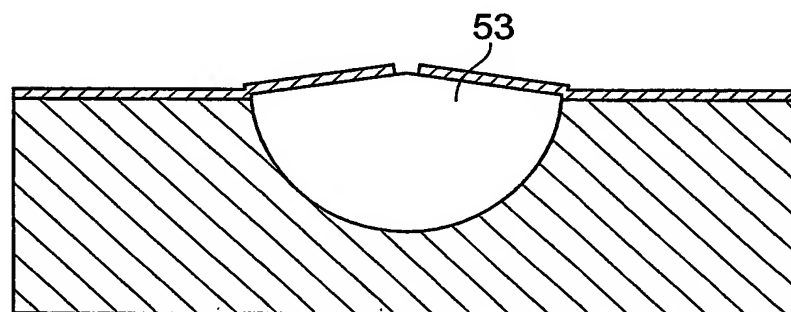


図10D

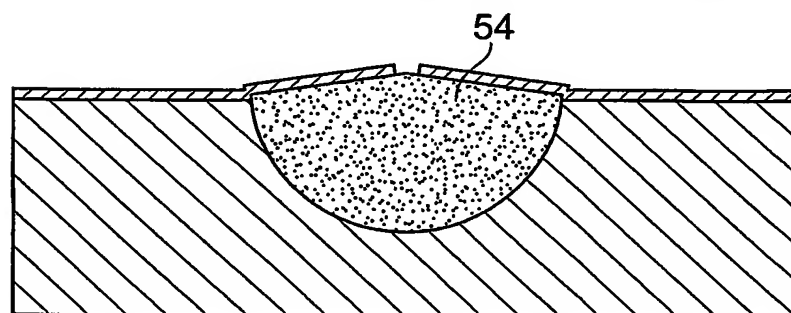


図10E

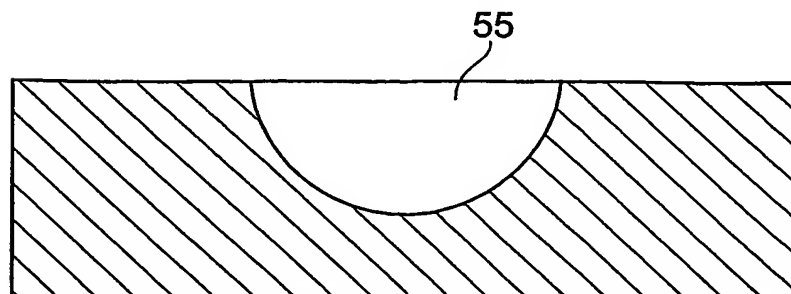


図11A

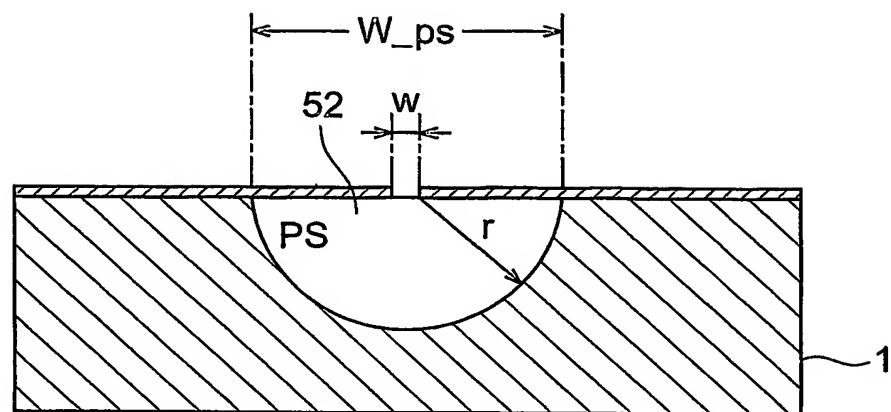
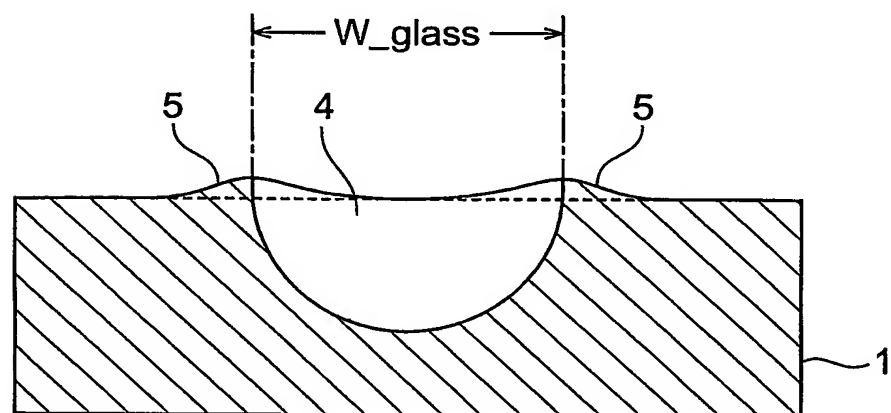


図11B



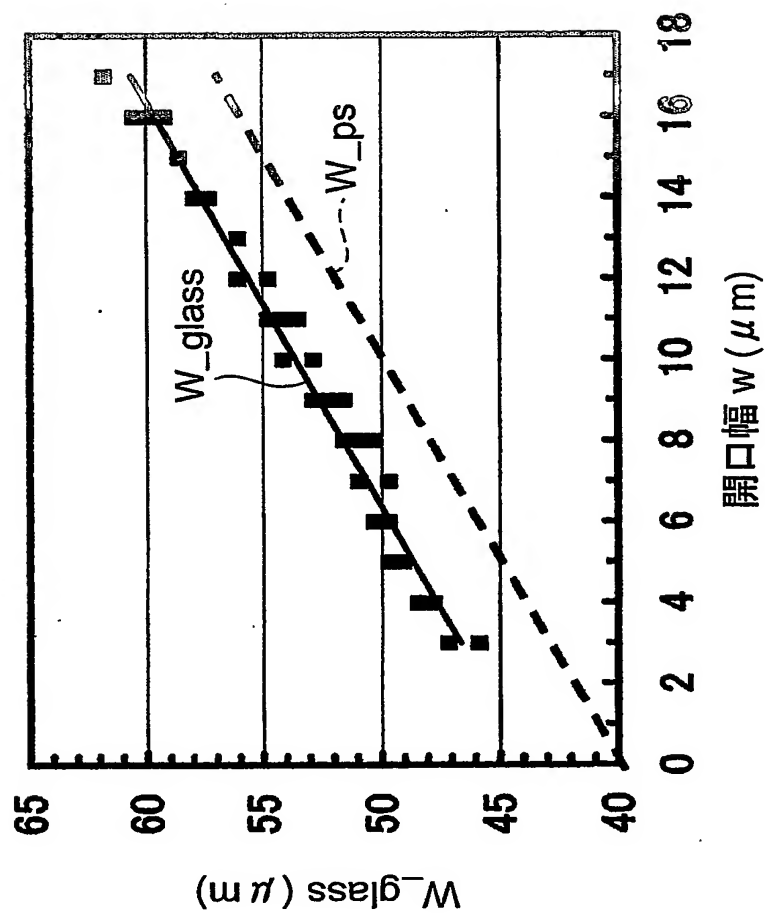


図12

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/004711

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl⁷ G02B6/12

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ G02B6/12-6/14, H01L21/74-21/768, H01L21/306-21/308,
C30B29/06, C01B33/00-33/46

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2004
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2004 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2004

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

WPI (DIALOG), JOIS (JICST FILE)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 11-242125 A (Kyocera Corp.), 07 September, 1999 (07.09.99), Par. Nos. [0035], [0050], [0051], [0057], [0073], [0080]; Figs. 2, 16, 18 & US 6277662 B1 & US 2001/0045613 A1	1-12
X Y	JP 2000-47045 A (Kyocera Corp.), 18 February, 2000 (18.02.00), Par. Nos. [0026] to [0037]; Figs. 3 to 5 & US 6493496 B2 & US 6222974 B1 & US 2001/0002221 A1	1-5 6-12
X Y	JP 11-14848 A (Kyocera Corp.), 22 January, 1999 (22.01.99), Par. Nos. [0025] to [0029]; Fig. 1 (Family: none)	1-5 6-12

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
18 June, 2004 (18.06.04)Date of mailing of the international search report
06 July, 2004 (06.07.04)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/004711

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 10-160950 A (Kyocera Corp.), 19 June, 1998 (19.06.98), Par. No. [0016]; Fig. 5 (Family: none)	1-5 6-12
X Y	JP 10-133048 A (Kyocera Corp.), 22 May, 1998 (22.05.98), Par. Nos. [0022], [0023]; Fig. 1 (Family: none)	1-5 6-12
Y	JP 10-300963 A (Kyocera Corp.), 13 November, 1998 (13.11.98), Par. No. [0019]; Fig. 1 (Family: none)	6-12
A	JP 61-180449 A (Toko, Inc.), 13 August, 1986 (13.08.86), Full text; Fig. 2 (Family: none)	1-12
A	JP 52-63685 A (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.), 26 May, 1977 (26.05.77), Full text; Figs. 1, 2 (Family: none)	1-12
A	JP 9-292540 A (Kyocera Corp.), 11 November, 1997 (11.11.97), Full text; Figs. 1, 2 (Family: none)	1-12
A	TAKAHASHI, M. et al., Fabrication and characteristics of three-dimensionally buried porous silicon optical waveguides., Journal of Applied Physics, 01 November, 1999 (01.11.99), Vol.86, No.9, pages 5274 to 5278	1-12
A	MAIELLO, G. et al., Light guiding in oxidised porous silicon optical waveguides., Thin Solid Films, 01 April, 1997 (01.04.97), Vol.297, Nos. 1 to 2; pages 311 to 313	1-12
A	BONDARENKO, V.P. et al., Optical waveguide based on oxidized porous silicon., Microelectronic Engineering, June, 1995, Vol.28, Nos. 1 to 4, pages 447 to 450	1-12

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ G 02 B 6 / 12

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ G 02 B 6 / 12 - 6 / 14, H 01 L 21 / 74 - 21 / 768,
H 01 L 21 / 306 - 21 / 308, C 30 B 29 / 06,
C 01 B 33 / 00 - 33 / 46

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2004年
日本国登録実用新案公報	1994-2004年
日本国実用新案登録公報	1996-2004年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

WPI (DIALOG), JOIS (JICSTファイル)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP 11-242125 A (京セラ株式会社) 1999.09.07 段落【0035】、【0050】、【0051】、【0057】、【0073】、【0080】、 第2, 16, 18図 & US 6277662 B1 & US 2001/0045613 A1	1-12
X Y	JP 2000-47045 A (京セラ株式会社) 2000.02.18 段落【0026】 - 【0037】、第3-5図 & US 6493496 B2 & US 6222974 B1 & US 2001/0002221 A1	1-5 6-12
X Y	JP 11-14848 A (京セラ株式会社) 1999.01.22 段落【0025】 - 【0029】、第1図 (ファミリーなし)	1-5 6-12

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

18.06.2004

国際調査報告の発送日

06.7.2004

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)
郵便番号100-8915
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

高 芳徳

2K

9813

電話番号 03-3581-1101 内線 3253

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP 10-160950 A (京セラ株式会社) 1998. 06. 19	1-5
Y	段落【0016】 , 第5図 (ファミリーなし)	6-12
X	JP 10-133048 A (京セラ株式会社) 1998. 05. 22	1-5
Y	段落【0022】 , 【0023】 , 第1図 (ファミリーなし)	6-12
Y	JP 10-300963 A (京セラ株式会社) 1998. 11. 13	6-12
	段落【0019】 , 第1図 (ファミリーなし)	
A	JP 61-180449 A (東光株式会社) 1986. 08. 13	1-12
	全文, 第2図 (ファミリーなし)	
A	JP 52-63685 A (松下電器産業株式会社) 1977. 05. 26	1-12
	全文, 第1, 2図 (ファミリーなし)	
A	JP 9-292540 A (京セラ株式会社) 1997. 11. 11	1-12
	全文, 第1, 2図 (ファミリーなし)	
A	TAKAHASHI, M. et al. Fabrication and characteristics of three- dimensionally buried porous silicon optical waveguides. Journal of Applied Physics, 1999. 11. 01, Vol. 86, No. 9, p. 5274-5278	1-12
A	MAIELLO, G. et al. Light guiding in oxidised porous silicon optical waveguides. Thin Solid Films, 1997. 04. 01, Vol. 297, Nos. 1-2, p. 311-313	1-12
A	BONDARENKO, V.P. et al. Optical waveguide based on oxidized porous silicon. Microelectronic Engineering, June 1995, Vol. 28, Nos. 1-4, p. 447-450	1-12